(12)公開等許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特國2004-178859

(P2004-178859A)

(43) 公開日 平成18年6月24日 (2004.6.24)

(51) Int. C1.7

FI

テーマコード (参考)

HO1M 4/88 HO1M 4/23

HO1M 4/88 HO1M 4/96

 \mathbf{z} M 5H018

審査 請求 未請求 請求項の数 3 〇L (全 10 頁)

(21) 出願番号 (22) 出願日

特願2002-341155 (P2002-341155)

平成14年11月25日 (2002.11.25)

(71) 出願人 000000011

アイシン精機株式会社

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

(72) 発明者 朝生 敏裕

愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシ

ン精機株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB00 BB01 BB03 BB05

BB06 BB12 BB13 BB17 DD08

EE05 EE12 EE16 EE17

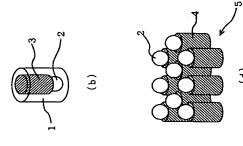
(54) 【発明の名称】触媒の製造方法および燃料電池

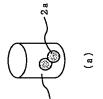
(57)【要約】

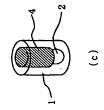
【課題】ナノ構造炭素材料を触媒担体材料として使用し て優れた触媒特性を得る触媒の製造方法およびナノ構造 炭素材料を電極の触媒担体材料として使用して優れた発 電特性を有する燃料電池を提供する。

【解決手段】ナノ細孔を有するの鋳型物質1の細孔内部 に触媒成分粒子2を生成させる触媒成分生成工程と、次 に鋳型物質1の細孔内部に炭素前駆物質3を吸着させる 炭素前駆物質吸着工程と、次に炭素前駆物質3を炭化す る炭化工程と、次に鋳型物質1を除去する鋳型物質除去 工程が設けられていることを特徴とする触媒の製造方法 および、この製造方法で製造された触媒を、燃料極、酸 化剤極の少なくとも一方の電極触媒として使用している ことを特徴とする燃料電池。

【選択図】 図2







【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナノ細孔を有するの鋳型物質の細孔内部に触媒成分粒子を生成させる触媒成分生成工程と、次に前記鋳型物質の細孔内部に炭素前駆物質を吸着させる炭素前駆物質吸着工程と、次に前記炭素前駆物質を炭化する炭化工程と、次に前記鋳型物質を除去する鋳型物質除去工程が設けられていることを特徴とする触媒の製造方法。

【請求項2】

前記鋳型物質がメソポーラスシリカであることを特徴とする請求項1記載の触媒の製造方法。

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の製造方法で製造された触媒を、燃料極、酸化剤極の少なくとも一方の電極触媒として使用していることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は触媒の製造方法および燃料電池に関する。

[0002]

【従来の技術】

大気の汚染をできる限り減らすために自動車の排ガス対策が重要になっており、その対策の一つとして電気自動車が使用されているが、充電設備や走行距離などの問題で普及に至っていない。

[0003]

大気汚染防止、CO2排出規制および石油資源枯渇といった地球規模での環境・資源問題に対処するため、クリーンでエネルギー密度が高く、充電時間が不要な燃料電池は最も脚光を浴び、世界中で急ピッチに研究開発が進められている。すなわち、燃料電池は水素と酸素を使用して電気分解の逆反応で発電し、水以外の排出物がなくクリーンな発電装置として注目されており、燃料電池を使用した自動車が最も将来性のあるクリーンな自動車であると見られている。燃料電池の中でも固体高分子電解質型燃料電池が低温で作動するため自動車用として最も有望である。

[0004]

しかしながら、現段階では、実用化のために克服しなければならないいくつかの課題が残されている。固体高分子電解質型燃料電池は、一般的に多数の単セルが積層されており、単セルは、二つの電極(燃料極と酸化剤極)で固体高分子電解質膜を挟持して接合した膜電極接合体を、燃料ガスまたは酸化剤ガスのガス流路を有するセパレータで挟んだ構造をしている。

[0005]

電極には触媒成分が担持された触媒担体を層状にした電極層が使用される。ガス拡散と集電体の役割を併せ持つ多孔質のガス拡散層の平面上に電極層を設ける構造と固体高分子電解質膜の平面上に電極層を設ける構造が存在する。触媒成分には白金、白金系合金などの貴金属が使用されている。貴金属は非常に高価であるため、燃料電池を低コスト化するために、できる限り使用量を減らすことが必要である。触媒金属を効率的に利用するためには微細な粒子とし比表面積を大きくする必要があり、触媒担体材料としても比表面積の大きなカーボンブラックが使用されている。しかし、様々な研究がなされているが、触媒担体材料としてカーボンブラックを使用した場合、触媒金属の粒子径減少は限界に至っている。このため触媒成分の使用量減少には限界があった。

[0006]

近年、カーボンブラックに換わる触媒担体材料としてナノ構造炭素材料が注目されている。ナノ構造炭素材料は、その微細構造が適度に小さいことに特徴があり、新しい機能を発現する材料として期待されている。すなわち、ナノ構造炭素材料はナノオーダーの細孔を有しており、この細孔はある程度の大きさの分子も取り込むことが可能であり、かつ量子

10

20

30

40

効果も期待できるほど小さい。

[0007]

従来技術として、非特許文献 1 にはナノ細孔を有するメソポーラスシリカを鋳型物質として用いてナノ構造炭素材料を調製した後、このナノ構造炭素材料に触媒成分を担持する触 媒の製造方法が開示されている。

[0008]

【非特許文献1】

Nature 412, 169-172, 2001

[0009]

【発明が解決しようとする課題】

従来技術の製造方法では、触媒成分を担持する際に使用する金属塩化物溶液はナノ構造炭素材料の微細構造表面に吸着され、粒子の移動や成長が阻害されるために還元金属化された後も微細な白金粒子が得られる。

[0010]

しかしながら、従来技術の方法で製造された触媒を電極に使用した燃料電池の発電特性は 不十分であった。

[0011]

本発明は上記課題を解決したもので、ナノ構造炭素材料を触媒担体材料として使用して優れた触媒特性を得る触媒の製造方法およびナノ構造炭素材料を電極の触媒担体材料として使用して優れた発電特性を有する燃料電池を提供する。

[0012]

【課題を解決するための手段】

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項1において講じた技術的手段(以下、第1の技術的手段と称する。)は、ナノ細孔を有するの鋳型物質の細孔内部に触媒成分粒子を生成させる触媒成分生成工程と、次に前記鋳型物質の細孔内部に炭素前駆物質を吸着させる炭素前駆物質吸着工程と、次に前記炭素前駆物質を炭化する炭化工程と、次に前記鋳型物質を除去する鋳型物質除去工程が設けられていることを特徴とする触媒の製造方法である。

[0013]

上記第1の技術的手段による効果は、以下のようである。

[0014]

すなわち、ナノ細孔を有するの鋳型物質の細孔内部に触媒成分粒子を生成させたのちに鋳型物質の細孔内部に炭素前駆物質を吸着させ炭化し、その後、鋳型物質を除去しているので、炭素前駆物質を炭化して形成されるナノ構造炭素材料の最表面に触媒成分粒子が担持された触媒を製造できるため、優れた触媒特性を得ることができる。

[0015]

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項2において講じた技術的手段(以下、第2の技術的手段と称する。)は、前記鋳型物質がメソポーラスシリカであることを特徴とする請求項1記載の触媒の製造方法である。

[0016]

上記第2の技術的手段による効果は、以下のようである。

[0017]

すなわち、メソポーラスシリカは柱状のメソ細孔を有しているので、このメソ細孔を型として柱状のナノ構造炭素材料が形成され、その端部に触媒成分粒子が担持された触媒を形成できるため、触媒の担持位置が限定され、さらに優れた触媒特性を得ることができる。 またメソポーラスシリカは炭素材料や貴金属触媒を損傷せずに除去することができる。

[0018]

上記技術的課題を解決するために、本発明の請求項3において講じた技術的手段(以下、第3の技術的手段と称する。)は、請求項1または請求項2に記載の製造方法で製造された触媒を、燃料極、酸化剤極の少なくとも一方の触媒として使用していることを特徴とす

10

20

30

40

10

20

30

50

る燃料電池である。

[0019]

上記第3の技術的手段による効果は、以下のようである。

[0020]

すなわち、ナノ構造炭素材料の最表面に触媒成分粒子が担持された触媒を使用した電極を使用しているので、高分子電解質と接触しない触媒成分粒子はなく、効率的にプロトン伝導がなされ、優れた発電特性を有する燃料電池を製造できる。

[0021]

【発明の実施の形態】

本発明者は、従来技術において十分な触媒特性が得られない原因を探究し、鋭意研究した結果、本発明に至った。

[0022]

図3~5を用いて従来技術の触媒の製造方法を説明する。図3はシリカ複合体の製造方法の説明図である。図4は触媒担体の製造方法の説明図である。図5は触媒担持の説明図である。

[0023]

図3 (a) は界面活性剤51の模式図である。51 aは親水基を、51 bは疎水基を表している。界面活性剤51を水中に分散させると、疎水基51 bを中心側にして図3 (b) のように球状に凝集し球状ミセル52が形成される。なお、図3 (b) は球状ミセルの断面形状の模式図である。界面活性剤の種類や水中の濃度により疎水基51 b側が内径側に集まって図3 (c) のように柱状の棒状ミセル53が形成される。棒状ミセル53が形成された溶液中にシリカ源が存在すると、図3 (d) のように棒状ミセル53の外径側にシリカ源が集まり筒状シリカ源凝集体54が形成されたシリカ複合体55が形成される。

[0024]

棒状ミセル53が形成される界面活性剤濃度域では水相と油相の界面を保つため各棒状ミセル53が近接し自己組織化的に最密配置するため棒状ミセル53は互いに軸方向にそろって集まっている。このため、棒状ミセル53の外径側に集まったシリカ源から形成されるシリカ複合体55も互いに軸方向がそろって集まり、図3(e)のようにシリカ複合積層体56が形成される。この積層体を仮焼成するとシリカ源はシリカになるとともに界面活性剤が除去され、図3(f)のように、外径が隣接したメソポーラスシリカ57のシリカ積層体58が形成される。

[0025]

棒状ミセル53の形状はほぼ円柱状で、その外径は20~100Åのメソ径である。この外径と型として形成されたメソポーラスシリカ57の筒内の横断面形状はメソ径を有する略円形である。したがって、メソポーラスシリカ57の筒内はメソ細孔であり、メソポーラスシリカ57はメソ細孔を有する鋳型物質となり得る。

[0026]

こうして得られたシリカ積層体 5 8 に不活性ガス中で加熱処理すると炭素になる炭素前駆物質の水溶液に浸して乾燥すると、図 4 (b)のようにメソポーラスシリカ 5 7 の筒内部に炭素前駆物質 5 9 が吸着される。炭素前駆物質 5 9 が吸着されたシリカ積層体 5 8 を不活性ガス中で加熱処理すると炭素前駆物質が炭素になり、その後アルカリ溶解処理するとメソポーラスシリカ 5 7 が溶解し柱状のナノ構造炭素体 6 0 の集合体からなるナノ構造炭素材料 6 1 が得られる。メソポーラスシリカ 5 7 はナノ構造炭素体 6 0 の鋳型物質となっている。

[0027]

このナノ構造炭素材料 6 1 を白金源の水溶液に浸漬し、乾燥させると図 5 (b)のように白金源 6 2 が分散したナノ構造炭素材料 6 1 が得られ、これを還元処理すると図 5 (c)のように白金源 6 2 が白金 6 3 となり、従来技術の触媒が得られる。

[0028]

この従来技術の触媒を詳細に観察すると、触媒成分である白金はナノ構造炭素材料61の

ナノ構造炭素体 6 0 とナノ構造炭素体 6 0 の隙間の内部まで侵入した状態で存在している。すなわち、触媒金属はナノ構造炭素材料 6 1 の内部にまで侵入した状態で存在し、見かけ上の表面に存在する量は極めて少ないことが判明した。

[0029]

燃料電池の発電に際しては、燃料ガスの供給、触媒成分上で反応したプロトンの移動、電子の移動が円滑に行われることが必要で、通常はプロトン輸送を助ける高分子電解質を触媒成分近傍に付着させている。

[0030]

従来技術の製造方法で発電特性が十分でなかった原因はナノ構造炭素材料の微細構造が高分子電解質の取り込みに十分なほどの大きさではないため、ナノ構造炭素材料の内部に担持された触媒成分粒子の周囲には高分子電解質が存在せず、発電反応への寄与が妨げられるという問題が生ずるためであると推論した。そこで本発明者はナノ構造炭素材料上に存在する触媒成分粒子の存在部位を限定すれば、優れた特性を有する触媒が得られると考えた。

[0031]

すなわち、上記したように、メソポーラスシリカを鋳型として調製したナノ構造炭素材料は、柱状の微細なナノ構造炭素体を束ねたような状態で得られる。この微細なナノ構造炭素体の先端にのみ選択的に触媒成分を担持することで、微細な触媒成分粒子の高密度担持を維持しながら、高分子電解質との付着を確保することができれば、優れた特性を有する触媒が得られると本発明者は考え、鋭意研究した結果、本発明に至った。

[0032]

本発明は、メソ細孔を有する鋳型物質の細孔内部に触媒成分粒子を生成させたのちに鋳型物質の細孔内部に炭素前駆物質を吸着させ、炭素前駆物質を炭化後、鋳型物質を除去することを特徴としている。

[0033]

以下、本発明の実施例について説明する。

[0034]

はじめに、実施例、比較例に用いた鋳型物質の製造について説明する。鋳型物質として従来技術と同様にメソポーラスシリカを使用した。鋳型物質とするメソポーラスシリカの調製は、界面活性剤の自己組織化過程に伴う液晶化を利用して、ミセル間の隙間に鋳型材料を浸透固化させるものである。

[0035]

[0036]

(実施例)

へキサクロロ白金の10%水溶液10gに上記の方法で製造されたMCM-48を1g投入し、0.027MPa程度の減圧下で細孔内に溶液を浸透させた。その後、濾別し残渣を真空乾燥した。この残渣を水素雰囲気下120℃で2時間処理し、ヘキサクロロ白金を還元し金属化した(触媒成分生成工程)。

[0037]

50

20

30

10

20

30

40

50

触媒成分が生成されたM C M -4 8 の仕込量 1 g に対して 1 . 2 5 g の蔗糖吸着量になるように蔗糖の水溶液を調整した。この蔗糖水溶液をテトラフルオロエチレン製シャーレ上に置いたM C M -4 8 にかけ、室温に放置乾燥させた。乾燥後 1 6 0 $^{\circ}$ にて 1 時間の仮焼成を行った。さらにM C M -4 8 の仕込量 1 g に対して 0 . 6 3 g の蔗糖吸着量になるように調整された蔗糖水溶液をテトラフルオロエチレン製シャーレ上に置いた M C M -4 8 にかけ、室温に放置乾燥させ、乾燥後 1 6 0 $^{\circ}$ にて 1 時間の仮焼成を行った。 M C M -4 8 の重量 1 g に対する蔗糖吸着量は全体で 1 . 8 8 g である(炭素前駆物質吸着工程)。

【 0 0 3 8 】 次にアルゴンガス雰囲気

次にアルゴンガス雰囲気中で900℃、6時間加熱し、蔗糖を炭化させた(炭化工程)。 この材料を重量比で1:1の水とエタノールの混合液に水酸化ナトリウムを5wt%溶解 した溶液を用いて環流処理することによるアルカリ溶解によりメソポーラスシリカを溶解 除去した(鋳型物質除去工程)。その後、洗浄処理して触媒を得た。

[0039]

得られた触媒の白金平均粒子径を X 線回折法により測定した。また得られた触媒の一部を 王水に分散し白金成分を溶解させ、その濾液を I P C 分析により濾液中の白金量測定値か ら白金担持量を測定した。ここでいう白金担持量とは、触媒に対する白金の重量比であり 、重量 % で表している。

[0040]

得られた触媒を高分子電解質溶液(旭化成株式会社製:アシプレックスSS-1080、5wt%)と触媒:高分子電解質溶液=1:1.25(重量比)で混合しペーストを作製し、このペーストを使用して、炭化フッソ系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合体のエチレンー四フッ化エチレン共重合体フィルム上に130mm×200mm、厚さ300μmのシート状のデカールを作製した。このデカールをゅ36の円形に切り出して触媒層を作製後、60mm×60mmの形状の固体高分子電解質膜(ジャパンゴアテックス株式会社製:Gore-Select、厚さ40μm)の両面に転写した。この接合体の両面に触媒層に合わせてゅ36mm、厚さ180mmのカーボンシート(東レ株式会社製: TGP-60)を160℃、0.5MPaでホットプレスすることにより接合し、膜・電極接合体(MEA)を作製した。このMEAを、それぞれ酸化剤ガス、燃料ガスを供給するガス通路を有するペアのセパレータで挟持して単セルを作製した。

[0041]

作製した単セルを用いて発電特性を測定した。発電特性は、酸化剤極のガス通路に 0. 1 2 M P a の純酸素を、燃料極側のガス通路に 0. 1 2 M P a の純水素をそれぞれバブリング式の加湿器を介して供給して測定した。セル温度は 7 5 ℃、酸素側の加湿器温度は 5 5 ℃、水素側の加湿器温度は 6 5 ℃とした。電流密度 1 A / c m² における酸素利用率、水素利用率とも 8 0 %の条件で、電流密度 - セル電圧を測定した。

[0042]

(比較例)

鋳型物質として実施例と同様のメソポーラスシリカMCM-48を使用した。MCM-48の仕込量1gに対して1.25gの蔗糖吸着量になるように蔗糖の水溶液を調整した。この蔗糖水溶液をテトラフルオロエチレン製シャーレ上に置いたMCM-48にかけ、室温に放置乾燥させた。乾燥後160℃にて1時間の仮焼成を行った。さらにMCM-48の仕込量1gに対して0.63gの蔗糖吸着量になるように調整された蔗糖水溶液をテトラフルオロエチレン製シャーレ上に置いたMCM-48にかけ、室温に放置乾燥させ、乾燥後160℃にて1時間の仮焼成を行った。MCM-48の重量1gに対する蔗糖吸着量は全体で実施例と同じ1.88gである。

[0043]

次にアルゴンガス雰囲気中で900℃、6時間加熱し、蔗糖を炭化させた。この材料を重量比で1:1の水とエタノールの混合液に水酸化ナトリウムを5wt%溶解した溶液を用いて環流処理することによるアルカリ溶解によりメソポーラスシリカを溶解除去した。その後、洗浄処理してナノ構造炭素材料を得た。

[0044]

得られたナノ構造炭素材料 0.6 g に対して 0.4 g の白金吸着量になるように調整されたヘキサクロロ白金水溶液をナノ構造炭素材料に吸着させ乾燥した。この材料を水素雰囲気下 120℃で 2時間処理し、ヘキサクロロ白金を還元し金属化し触媒を得た。ここで得られた触媒の製造方法は、従来技術の非特許文献 1 に記載された製造方法である。

[0045]

実施例と同様の方法で白金平均粒子径を測定した。白金担持量は使用した白金がすべて担体に付着したものとして算出した。得られた触媒を使用して実施例と同様に単セルを作製し、発電特性を評価した。

[0046]

(評価結果)

表1に白金平均粒子径、白金担持量の結果を示す。白金平均粒子径は、実施例の方が比較例よりやや小さいが、ほぼ同等である。その白金平均粒子径は、カーボンブラック(キャボードジャパン社製:バルカンXC-72R、平均粒径40mm)を用いて比較例と同様に白金を担持した場合の白金平均粒子径156Åに対し半分以下である。実施例では鋳型物質のナノ細孔内部で白金源を還元処理したので、ナノ細孔内部に閉じこめられた白金源が還元処理時に成長が妨げられたと考えられる。また比較例では担体材料としてナノ構造炭素材料を使用したため、ナノ構造炭素材料の微細構造の隙間に閉じこめられた白金源が還元処理時に成長が妨げられたことによると考えられる。ナノ構造炭素材料が優れた担体材料となりえる可能性が示されている。なお、このナノ細孔とはmmオーダーの細孔のことで、断面径が10~100Åであればよい。望ましくは20~70Åの断面径であるとよい。

[0047]

白金担持量の結果と実施例、比較例の電極の実測厚さから計算される電極の単位面積当りの白金量は、実施例では燃料極 0.18 mg/cm²、酸化剤極 0.21 mg/cm²、比較例では燃料極 0.35 mg/cm²、酸化剤極 0.32 mg/cm²であった。

[0048]

【表1】

	白金平均粒子径	白金担持量
	(Å)	(重量%)
実施例	6 8	2 8
比較例	7 2	4 0

図1に実施例、比較例の触媒から製造された燃料電池単セルの電流密度 - セル電圧特性を示す。実施例の方が電極の単位面積当りの白金量が比較例よりはるかに少ないにもかかわらず、発電特性は実施例の方が比較例よりはるかに優れている。

[0049]

本発明者は、その理由を下記のように推論している。図2は本発明の触媒の製造方法の説明図である。鋳型物質は実際には図3(d)のように積層体であるが、図2(a)~図2(c)では簡略化のために一つの鋳型物質で説明している。触媒成分生成工程により図2(a)のように筒状の鋳型物質1の筒内部(メソ細孔)に触媒成分粒子2が生成する。次に炭素前駆物質吸着工程により図2(b)のように鋳型物質1の筒内部に炭素前駆物質3より先に触媒成分粒子2が生成しているので、触媒成分粒子2は炭素前駆物質3の表面に存在する。次に炭化工程により図2(c)のように炭素前駆物質3が炭化されて形成されたナノ構造炭素体4の表面に触媒成分粒子2が担持された構造ができる。鋳型物質除去工程により鋳型物質1が除去されて、図2(d)のように表面にのみ触媒成分粒子2が担持されたナノ構造炭素体4の集合体

10

20

30

40

が残る。すなわち、本発明の触媒製造方法により表面にのみ触媒成分粒子 2 が担持されたナノ構造炭素材料 5 が形成される。この触媒を使用して燃料電池用電極を形成すると、ほとんどすべての触媒成分粒子の周囲に高分子電解質が存在するため、発電時にプロトンの移動が円滑に行われる。この結果、本発明の触媒を使用した燃料電池は、触媒担持量が少ないにもかかわらず優れた発電特性が得られたものと考える。

[0050]

なお、実施例では燃料電池の触媒として説明したが、特に限定されない。触媒反応は、被反応物質と触媒成分が接触することにより起こるので、担体材料の表面に触媒成分が分布する本発明の構造は、あらゆる触媒に適用可能である。

[0051]

実施例では鋳型物質としてメソポーラスシリカを使用したが、ナノ細孔を有する物質であれば使用可能であり、その形状も限定はなく、粒子状のもの、薄膜状のもの等が使用できる。鋳型物質としてメソポーラスシリカを使用すれば、柱状のメソ細孔を有しているので、このメソ細孔を型として柱状のナノ構造炭素材料が形成され、その端部に触媒成分粒担持された触媒を形成できるため、触媒の担持位置が限定され、さらに優れた触媒特性を得ることができる。また鋳型物質の材質としてシリカ以外にメタロシリケート、遷移属酸化物など、炭素材料や触媒成分粒子を損傷せずに除去できる材質なら使用できる。鋳型物質の材質としてシリカを使用すると、比較的容易に炭素材料や触媒成分粒子を損傷せずに除去することができる。実施例では、炭素前駆物質として蔗糖を使用したが、鋳型物質の細孔内部に侵入可能な有機物であればよく、低分子有機物やポリイミド等の高分子有機物が使用できる。

[0052]

【発明の効果】

以上のように、本発明は、ナノ細孔を有するの鋳型物質の細孔内部に触媒成分粒子を生成させる触媒成分生成工程と、次に前記鋳型物質の細孔内部に炭素前駆物質を吸着させる炭素前駆物質吸着工程と、次に前記炭素前駆物質を炭化する炭化工程と、次に前記鋳型物質を除去する鋳型物質除去工程が設けられていることを特徴とする触媒の製造方法であるので、ナノ構造炭素材料を触媒担体材料として使用して優れた触媒特性を得る触媒の製造方法を提供でき、この製造方法で製造された触媒を、燃料極、酸化剤極の少なくとも一方の電極触媒として使用していることを特徴とする燃料電池であるので、ナノ構造炭素材料を電極の触媒担体材料として使用して優れた発電特性を有する燃料電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例、比較例の触媒から製造された燃料電池単セルの電流密度 - セル電圧特性のグラフ図

- 【図2】本発明の触媒の製造方法の説明図
- 【図3】従来技術のシリカ複合体の製造方法の説明図
- 【図4】従来技術の触媒担体の製造方法の説明図
- 【図5】従来技術の触媒担持の説明図

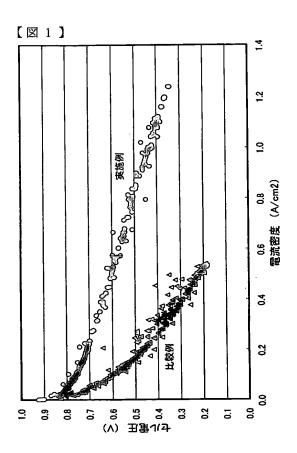
【符号の説明】

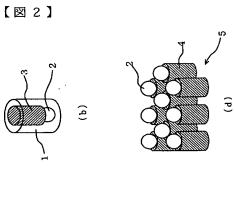
- 1 … メソポーラスシリカ (鋳型物質)
- 2 … 触 媒 成 分 粒 子
- 3 … 炭素前駆物質
- 4 … ナノ構造炭素体
- 5 … ナノ構造炭素材料

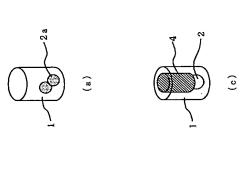
10

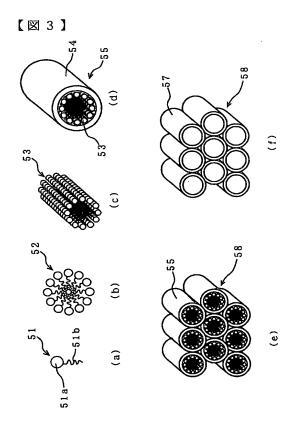
20

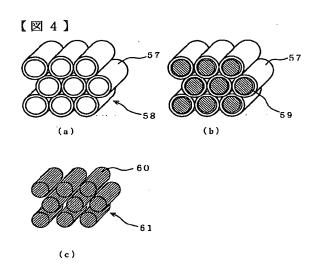
30











【図5】

